PCT/EP200 5 / 0 0 0 6 2 9

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECEIVED

0 8 FEB 2005

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 005 785.0

Anmeldetag:

06. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

BAYER CropScience AG, 40789 Monheim/DE

Bezeichnung:

2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide

IPC:

C 07 D, A 01 N, A 01 P

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. November 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

.



2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

.

-15

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Carboxamide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. EP-A 0 737 682, EP-A 0 591 699, EP-A 0 589 301, EP-A 0 545 099, DE-A 24 09 011, DE-A 20 06 472, JP-A 2001-302605, JP-A 10-251240, JP-A 8-176112, JP-A 8-92223 und JP-A 53-72823). So sind bereits zahlreiche Furyl/thienyl-3-carboxamide bekannt geworden, deren Furyl/Thienyl-Ring in 2-Position durch Methyl oder Trifluormethyl substituiert ist. Einzige in 2-Position des Heterocyclus durch Halogen substituierte Carboxamide sind das 2,5-Dichlor-N-{3'-[(methoxyimino)methyl]biphenyl-2-yl}-thiophen-3-carboxamid und das 2,5-Dichlor-N-{4'-[(methoxyimino)methyl]biphenyl-2-yl}-thiophen-3-carboxamid (vgl. WO 02/08197). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber in manchen Fällen, z.B. bei niedrigen Aufwandmengen zu wünschen übrig.

Neu sind 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide, deren Furyl/Thienyl-Ring außer dem Halogensubstituenten keine weiteren Substituenten trägt.

Es wurden nun neue 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I)

20

in welcher

R

A für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Hal für Halogen steht,

25

für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;

30

 $(C_1-C_8-Alkyl) carbonyl, \ (C_1-C_8-Alkoxy) carbonyl, \ (C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl) carbonyl, \ (C_3-C_8-Cycloalkyl) carbonyl; \ (C_1-C_6-Halogenalkyl) carbonyl, \ (C_1-C_6-Halogenalkoxy) carbonyl, \ (Halogen-C_1-C_4-alkoxy-C_1-C_4-alkyl) carbonyl, \ (C_3-C_8-Halogencycloalkyl) carbonyl mit jeweils \\ 1 \ bis \ 9 \ Fluor-, \ Chlor- \ und/oder \ Bromatomen; \ oder \ -C(=O)C(=O)R^1, \ -CONR^2R^3 \ oder$

20

30

35

-CH₂NR⁴R⁵ steht,

- R¹ für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,
- R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
 - R² und R³ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann,
 - R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
 - R⁴ und R⁵ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann,
 - R^6 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht,
 - M für einen jeweils einfach durch R⁷ substituierten Phenyl-, Thiophen-, Pyridin-, Pyrimidin-,
 Pyridazin oder Pyrazin-Ring oder für einen durch R^{7-A} substituierten Thiazol-Ring steht,
 - R⁷ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,
 - R^{7-A} für Wasserstoff, Methyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,
 - Z für Z^1 , Z^2 , Z^3 oder Z^4 steht, worin
 - Z¹ für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht,
 - Z² für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes
 Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,
 - für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen

und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl stehen,

R¹⁰ für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,

15 oder

M und Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Methyl substituiertes 1H-2,3-Dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dihydro2-benzofuran-4-yl oder 1,3-Dihydro2-benzothien-4-yl stehen,

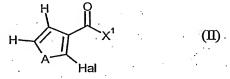
gefunden.

20

30

Weiterhin wurde gefunden, dass man 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) erhält, indem man

a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



5 in welcher

A und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben und X^1 für Halogen oder Hydroxy steht, mit Anilin-Derivaten der Formel (III)

$$\begin{array}{c|c}
M \\
HN \\
R \\
7
\end{array}$$
(III)

in welcher R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

b) Halogencarboxamide der Formel (IV)

in welcher

10

20

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht, mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)

$$G^{1}-O-B-O-G^{2}$$

in welcher

Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat und

G¹ und G² jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen, in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

c) Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

$$H = \begin{pmatrix} H & O & M \\ H & R & M \\ H & G^3 - O & B \\ O - G^4 \end{pmatrix}$$
 (VI)

in welcher

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

G³ und G⁴ jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen, mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)

$$x^3-z^1$$
 (VII)

in welcher

Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat und

25 X³ für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

d) Halogencarboxamide der Formel (IV)

in welcher

A; Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht, mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)

$$X^3 - Z^1$$
 (VII)

in welcher

Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X³ für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht, in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Katalysators und in Gegenwart von 4,4,4',4',5,5, 5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

e) 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-a)

$$H \longrightarrow \begin{array}{c} H & O \\ N \\ R & X^4 \end{array}$$
 (I-a)

in welcher

15

20

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert, oder

f) Hydroxyalkylcarboxamide der Formel (VIII)

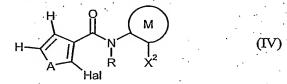
in welcher

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

K⁵ für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, no, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure dehydratisiert, oder

g) Halogencarboxamide der Formel (IV)



in welcher

15

20

25

30

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht, mit einem Alkin der Formel (IX)

$$HC = G^5$$
 (IX)

in welcher

G⁵ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

oder einem Alken der Formel (X)

$$G^{6}$$
 G^{8}
 G^{8}
 G^{8}

in welcher

G⁶, G⁷ und G⁸ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylsulfony

amino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils (ohne die Substituenten) die Zahl 20 nicht übersteigt,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umsetzt, oder

h) Ketone der Formel (XI)

$$H \longrightarrow A \longrightarrow R \longrightarrow G^9$$
 (XI)

in welcher

15.

20

25

30 :

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

G⁹ für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl,

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (XII)

$$G^{10}$$
—Px (XII)

in welcher

G¹⁰ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

Px für eine Gruppierung -P⁺(C₆H₅)₃ Cl⁻, -P⁺(C₆H₅)₃ Br⁻, -P⁺(C₆H₅)₃ Γ , -P(=O)(OCH₃)₃ oder -P(=O)(OC₂H₅)₃ steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

i) 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-b)

$$H \longrightarrow \begin{pmatrix} H & O & M \\ N & H & Z \end{pmatrix}$$
(I-b)

in welcher

A, Hal, R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Halogeniden der Formel (XIII)

$$R^a - X^6$$
 (XIII)

in welcher

für C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C₁-C₈-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Halogencycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵ steht,

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X⁶ für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Es werden sowohl

10

15

25

30

20

die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, beliebige Mischungen dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen beansprucht.

Die erfindungsgemäßen 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Restedefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln sind im Folgenden angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endprodukte der Formel (I) wie für alle Zwischenprodukte gleichermaßen.

A steht bevorzugt für O (Sauerstoff).

10 A steht außerdem bevorzugt für S (Schwefel).

Hal steht <u>bevorzugt</u> für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.Hal steht <u>besonders bevorzugt</u> für Chlor Brom oder Iod.

Hal steht ganz besonders bevorzugt für Iod.

15

20

R steht <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;

(C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₄-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Halogencycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵.

30

35

R

25

steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, secoder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder iso-Propylsulfinyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trifluormethoxymethyl; Formyl, -CH₂-CHO, -(CH₂)₂-CHO, -CH2-CO-CH3, -CH2-CO-CH2CH3, -CH₂-CO-CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO-CH₃, -CH2-CO2CH2CH3, -CH2-CO2CH3, -(CH₂)₂-CO-CH₂CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH(CH₃)₂,

-CH₂-CO₂CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO₂CH₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CH₃, -(CH₂)₂-CO₂CH(CH₃)₂, -CH₂-CO-CF₃, -CH₂-CO-CCl₃, -CH₂-CO-CH₂CF₃, -CH₂-CO-CH₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CCl₃, -CH₂-CO₂CH₂CF₃, -CH₂-CO₂CF₂CF₃, -CH₂-CO₂CH₂CCl₃, -CH₂-CO₂CCl₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CCl₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CCl₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CCl₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CCl₂CCl₃,

Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, iso-Propylcarbonyl, tert-Butylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Cyclopropylcarbonyl; Trifluormethylcarbonyl, Trifluormethoxycarbonyl, oder -C(=O)C(=O)R 1 , -CONR 2 R 3 oder -CH $_2$ NR 4 R 5 .

steht <u>ganz besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, Methyl, Methoxymethyl, Formyl, -CH₂-CHO, -(CH₂)₂-CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂-CO-CH₂CH₃, -CH₂-CO-CH(CH₃)₂, -C(=O)CHO, -C(=O)C(=O)CH₃, -C(=O)C(=O)CH₂OCH₃, -C(=O)CO₂CH₃, -C(=O)CO₂CH₂CH₃.

steht <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R¹ steht <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, tert-Butoxy, Methoxymethyl, Cyclopropyl; Trifluor-methyl, Trifluormethoxy.

R² und R³ stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R² und R³ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, <u>bevorzugt</u> einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann.

R² und R³ stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, noder iso-Propyl, n., iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Trifluormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethyl,

R² und R³ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, <u>besonders</u>
<u>bevorzugt</u> einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor,
Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclus aus der Reihe Morpholin,

15

10

20

35

30

20

25

Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R⁶ substituiert sein kann.

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R⁴ und R⁵ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, <u>bevorzugt</u> einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann.

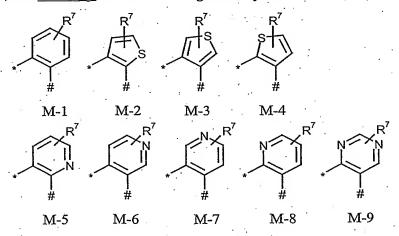
R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, noder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Trifluormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethyl,

R⁴ und R⁵ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, <u>besonders</u>
<u>bevorzugt</u> einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor,
Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclus aus der Reihe Morpholin,
Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R⁶ substituiert sein kann.

 R^6 steht <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl.

R⁶ steht <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, secoder tert-Butyl.

M steht bevorzugt für einen der folgenden Cyclen



$$R^{7-A}$$
 R^{7-A}
 R^{7

wobei die mit "*" markierte Bindung mit dem Amid, die mit "#" markierte Bindung mit dem Rest Z verknüpst ist.

M steht <u>besonders bevorzugt</u> für einen Cyclus ausgewählt aus M-1, M-2, M-3, M-4, M-5, M-6, M-9, M-10 und M-11.

M steht ganz besonders bevorzugt für einen Cyclus ausgewählt aus M-1, M-2, M-5, M-6, M-9, M-10 und M-11.

M steht insbesondere bevorzugt für den Cyclus M-1.

M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-2.

M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-5.

M steht außerdem <u>insbesondere bevorzugt</u> für den Heterocyclus M-6.

M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-9.

M steht außerdem <u>insbesondere bevorzugt</u> für den Heterocyclus M-10.

M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-11.

R⁷ steht <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff.

15

20

 $\cdot \mathbb{R}^7$

30

steht für den Fall, dass M für M-1 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Fluor, wobei Fluor <u>besonders bevorzugt</u> in 4-, 5- oder 6-Position, <u>ganz besonders bevorzugt</u> in 4- oder 6-Position, <u>insbesondere</u> in 4-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

R⁷ steht für den Fall, dass M für M-1 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Chlor, wobei Chlor <u>besonders bevorzugt</u> in 5-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

R⁷ steht für den Fall, dass M für M-1 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Methyl, wobei Methyl <u>besonders bevorzugt</u> in 3-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

steht für den Fall, dass M für M-1 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Trifluormethyl, wobei Trifluormethyl <u>besonders bevorzugt</u> in 4- oder 5-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

R⁷ steht für den Fall, dass M für M-2, M-3 oder M-4 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Chlor, wobei Chlor <u>besonders bevorzugt</u> in 5-Position (M-2, M-3) oder in 3-Position (M-4) steht.

steht für den Fall, dass M für M-2, M-3 oder M-4 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Methyl, wobei Methyl <u>besonders bevorzugt</u> in 5-Position (M-2, M-3) oder in 3-Position (M-4) steht.

R⁷ steht für den Fall, dass M für M-5, M-6, M-7 oder M-8 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Fluor, wobei Fluor <u>besonders bevorzugt</u> in 6-Position (M-5, M-6) oder in 3-Position (M-7 M-8) steht.

. 15

- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-5, M-6, M-7 oder M-8 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Chlor, wobei Chlor <u>besonders bevorzugt</u> in 6-Position (M-5, M-6) oder in 3-Position (M-7 M-8) steht.
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-5, M-6, M-7 oder M-8 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Methyl, wobei Methyl <u>besonders bevorzugt</u> in 4-Position (M-5) oder in 3-Position (M-6, M-7, M-8) steht.
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-9 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Methyl, wobei Methyl <u>besonders bevorzugt</u> in 3-Position steht.
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-9 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Trifluormethyl, wobei Trifluormethyl <u>besonders bevorzugt</u> in 3-Position steht.
- steht für den Fall, dass M für M-12 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Methyl, wobei Methyl <u>besonders bevorzugt</u> in 4-Position steht.
 - R⁷ steht für den Fall, dass M für M-12 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Trifluormethyl, wobei Trifluormethyl <u>besonders bevorzugt</u> in 4-Position steht.
 - R⁷ steht für den Fall, dass M für M-13 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Methyl, wobei Methyl <u>besonders bevorzugt</u> in 3-Position steht.
 - R⁷ steht für den Fall, dass M für M-13 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Trifluormethyl, wobei Trifluormethyl <u>besonders bevorzugt</u> in 3-Position steht.
 - R⁷ steht für den Fall, dass M für M-14 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Methyl, wobei Methyl <u>besonders bevorzugt</u> in 3-Position steht.
- 20 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-14 steht, außerdem <u>bevorzugt</u> für Trifluormethyl, wobei Trifluormethyl <u>besonders bevorzugt</u> in 3-Position steht.
 - R^{7-A} steht <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff.
 - R^{7-A} steht außerdem <u>bevorzugt</u> für Methyl.
 - R^{7-A} steht außerdem <u>bevorzugt</u> für Trifluormethyl.
 - Z steht bevorzugt für Z^1 .
 - z¹ steht <u>bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- steht <u>besonders bevorzugt</u> für einfach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
 - Z¹ steht auch <u>besonders bevorzugt</u> für zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- steht auch <u>besonders bevorzugt</u> für dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl,
 wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
 - Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für einfach in 4-Position substituiertes Phenyl, wobei die

Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

- z¹ steht <u>ganz besonders bevorzugt</u> für zweifach, gleich oder verschieden in 3,4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 2,3-Position' substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
 - z¹ steht <u>ganz besonders bevorzugt</u> für zweifach, gleich oder verschieden in 2,4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
 - Z¹ steht <u>ganz besonders bevorzugt</u> für zweifach, gleich oder verschieden in 3,5-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- steht ganz besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden in 2,4,6-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

steht für Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Hydroxyalkyl, Oxoalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Dialkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl, mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;

Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;

oder die Gruppierung -C(Q1)=N-Q2, worin

20

15

25

35

30

15

20

30

- Q¹ für Wasserstoff, Hydroxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen oder Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und
- Q² für Hydroxy, Amino, Methylamino, Phenyl, Benzyl oder für jeweils gegebenenfalls' durch Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

sowie jeweils gegebenenfalls im Ringteil einfach bis dreifach durch Halogen, und/ oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenyllthio, Benzoyl, Benzoylethenyl, Cinnamoyl, Heterocyclyl oder Phenylalkyl, Phenylalkyloxy, Phenylalkylthio, oder Heterocyclylalkyl, mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen.

- steht <u>bevorzugt</u> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, jeweils zweifach verknüpftes Difluormethylendioxy oder Tetrafluorethylendioxy, oder die Gruppierung –C(Q¹)=N-Q², worin
- O¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl steht und
- Q² für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy steht.
 - Z steht auch <u>bevorzugt</u> für Z^2 .
 - Z² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl mit jeweils 3 bis 10 Kohlenstoffatomen.
 - z² steht <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclonoryl, Bicyclo[2.2.1]heptyl oder Bicyclo[2.2.2]octyl.
 - Z² steht ganz besonders bevorzugt für durch Chlor und Methyl substituiertes Cyclopropyl.
 - Z steht auch bevorzugt für Z^3 .
- steht bevorzugt für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Cycloalkyl

20

 Z^4

 \dot{Z}^4

 \mathbb{Z}^4

35

substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiert sein kann.

 Z^3 steht <u>besonders bevorzugt</u> für unsubstituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl.

steht auch besonders bevorzugt für durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Bromatomen, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl; ganz besonders bevorzugt für durch Fluor, Chlor, Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio, n-, iso-, sec-, tert-Butylthio, Pentylthio, Hexylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec-, tert-Butylsulfonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec-, tert-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder iso-Propylamino, n-, iso-, sec-, tert-Butylamino, Dimethylamino, Di(iso-propyl)amino), Trifluormethylthio, Trifluormethoxy, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl.

Z steht auch bevorzugt für Z^4 .

steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, wobei der C₂-C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert sein kann.

steht <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Dichlor-cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl.

steht ganz besonders bevorzugt für C_2 - C_{20} -Alkenyl oder C_2 - C_{20} -Alkinyl.

- R^8 und R^9 stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkylthio- C_1 - C_3 -alkyl.
- R⁸ und R⁹ stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthioethyl, Ethylthioethyl, Methylthioethyl oder Ethylthioethyl.
- R⁸ und R⁹ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Methyl, Methoxy, Methoxymethyl oder Methylthiomethyl.
- R⁸ und R⁹ stehen insbesondere bevorzugt jeweils für Methyl.
- steht <u>bevorzugt</u> für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-Alkylthio-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl.
 - R¹⁰ steht <u>besonders bevorzugt</u> für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, sec-, iso- oder tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, sec-, iso- oder tert-Butoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthioethyl, Cyclopropyl, Phenyl oder Benzyl.
 - R¹⁰ steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, iso- oder tert-Butyl, Methoxy, iso-Propoxy, iso- oder tert-Butoxy, Methoxymethyl, Methylthiomethyl oder Phenyl.
- R¹⁰ steht <u>insbesondere bevorzugt</u> für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, iso- oder tert-Butyl,
 20 Methoxy, iso-Propoxy, iso- oder tert-Butoxy.
 - R¹⁰ steht hervorgehoben für Methyl.
 - M und Z stehen auch <u>bevorzugt</u> gemeinsam für 1,1,3-Trimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl, 1,1,3-Trimethyl-1,3-dihydro2-benzofuran-4-yl, 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro2-benzofuran-4-yl, 1,1,3-Trimethyl-1,3-dihydro2-benzothien-4-yl oder 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro2-benzothien-4-yl.

M und Z stehen auch besonders bevorzugt gemeinsam für 1,1,3-Trimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl.

- Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten bevorzugten Bedeutungen haben.
 - Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten besonders bevorzugten Bedeutungen haben.
 - Bevorzugt und jeweils als Teilmenge der oben genannten Verbindungen der Formel (I) zu verstehen sind folgende Gruppen von neuen Carboxamiden:



15

15

20

25

30

Ra

Gruppe 1: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-b)

$$\begin{array}{c|c} H & O \\ \hline \\ H & H \\ \end{array}$$

in welcher A, Hal, R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Gruppe 2: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-c)

$$H \longrightarrow \begin{array}{c} H & O \\ N & M \\ R^a & Z \end{array}$$
 (I-c)

in welcher A, Hal, Ra, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

steht <u>bevorzugt</u> für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₈-Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen:

(C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₄-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Halogencycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵.

steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder iso-Propylsulfinyl, n-, iso-, secoder tert-Butylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Trifluorethyl, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trifluormethoxymethyl; Formyl, -CH2-CHO, -(CH2)2-CHO, -CH2-CO-CH3, -CH2-CO-CH2CH3, -CH₂-CO-CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO-CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH(CH₃)₂, -CH2-CO2CH3, -CH₂-CO₂CH₂CH₃, -CH₂-CO₂CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO₂CH₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CH₃,-(CH₂)₂-CO₂CH(CH₃)₂,-CH₂-CO-CF₃, -CH₂-CO-CCl₃, -CH2-CO-CH2CF3, -(CH₂)₂-CO-CH₂CF₃, -CH₂-CO-CH₂CCl₃,

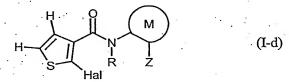
-(CH₂)₂-CO-CH₂CCl₃, -CH₂-CO₂CH₂CF₃, -CH₂-CO₂CF₂CF₃, -CH₂-CO₂CH₂CCl₃, -CH₂-CO₂CCl₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CF₃, -(CH₂)₂-CO₂CF₂CF₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CCl₂CCl₃;

Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, iso-Propylcarbonyl, tert-Butylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Cyclopropylcarbonyl; Trifluormethylcarbonyl, Trifluormethoxycarbonyl, oder -C(=O)C(=O)R 1 , -CONR 2 R 3 oder -CH $_2$ NR 4 R 5 .

R^a steht <u>ganz besonders bevorzugt</u> für Methyl, Methoxymethyl, Formyl, -CH₂-CHO, -(CH₂)₂-CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂-CO-CH₂CH₃, -CH₂-CO-CH(CH₃)₂, -C(=O)CHO, -C(=O)C(=O)CH₃, -C(=O)C(=O)CH₂OCH₃, -C(=O)CO₂CH₃, -C(=O)CO₂CH₂CH₃.

10

Gruppe 3: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-d)



in welcher Hal, R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

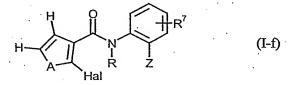
15 Gruppe 4: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-e)

$$H \longrightarrow \begin{array}{c} H & O \\ N \\ R & Z \end{array}$$
 (I-e)

in welcher Hal, R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

9

Gruppe 5: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-f)



20

in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-f), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-f), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

25 Gruppe 6: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-g)

in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-g), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-g), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 7: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-h)

$$H \longrightarrow \begin{array}{c} H & O \\ N & X \\ R & Z \end{array}$$

$$(I-h)$$

in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-h), in welcher A für S (Schwefel) steht.

10 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-h), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 8: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-i)

in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-i), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-i), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 9: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-j)

$$H = \begin{pmatrix} H & O & N & N & R^7 \\ N & N & Z & R^7 &$$

- in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-j), in welcher A für S (Schwefel) steht.

 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-j), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.
 - Gruppe 10: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-k)

in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-k), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-k), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 11: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-l)

in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-1), in welcher A für S (Schwefel) steht.

10 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-I), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 12: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-m)

in welcher A, Hal, R, M und Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-m), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-m), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 13: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-n)

$$\begin{array}{c|c} H & O & M \\ \hline H & R & Z^2 \end{array}$$
 (I-n)

20 in welcher A, Hal, R, M und Z² die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-n), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-n), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 14: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-o)

$$H = \begin{pmatrix} 0 & M \\ N & R \\ R & Z^3 \end{pmatrix}$$
 (I-o

in welcher A, Hal, R, M und Z³ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-o), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-o), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 15: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-p)

$$H \longrightarrow A \longrightarrow R \longrightarrow Z^4$$
 (I-p)

in welcher A, Hal, R, M und Z⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-p), in welcher A für S (Schwefel) steht.

10 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-p), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 16: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-q)

in welcher A, Hal, R, R⁷ und W¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben und n für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Substituenten W¹ gleich oder verschieden sein können, wenn n für 2, 3, 4 oder 5 steht.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-q), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-q), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

20 Gruppe 17: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-r)

$$H \longrightarrow \mathbb{R}^{N}$$

$$H \longrightarrow \mathbb{R}^{N}$$

$$Hal \longrightarrow \mathbb{R}^{N}$$

$$W^{1}_{n}$$

$$(I-r)$$

in welcher A, Hal, R, R⁷ und W¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben und n für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Substituenten W¹ gleich oder verschieden sein können, wenn n für 2, 3, 4 oder 5 steht.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-r), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-r), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 18: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-s)

in welcher

 R^{12}

15

20

30

A, Hal, R und R7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R¹¹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

für -SiR⁸R⁹R¹⁰ steht, wobei R⁸, R⁹ und R¹⁰ die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder für -CR¹³R¹⁴R¹⁵ steht, wobei R¹³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino oder Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino steht, und R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfon

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-s), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-s), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 19: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-t)

in welcher

25 A, Hal, R und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R¹¹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

für -SiR⁸R⁹R¹⁰ steht, wobei R⁸, R⁹ und R¹⁰ die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder für -CR¹³R¹⁴R¹⁵ steht, wobei R¹³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkyl

sulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino oder Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino steht, und R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-H

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-t), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-t), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Hervorgehoben sind Verbindungen der Formel (I) (und ebenso der Gruppen 1 bis 19), in welcher R für Wasserstoff steht.

Hervorgehoben sind Verbindungen der Formel (I) (und ebenso der Gruppen 1 bis 19), in welcher R für Formyl steht.

Hervorgehoben sind außerdem Verbindungen der Formel (I) (und ebenso der Gruppen 1 bis 19), in welcher R für -C(=O)C(=O)R¹ steht, wobei R¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

20

30 -

35

10

Die Definition C₁-C₂₀-Alkyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, n-, iso-, sec-, tert-Butyl, sowie jeweils alle isomeren Pentyle, Hexyle, Heptyle, Octyle, Nonyle, Decyle, Undecyle, Dodecyle, Tridecyle, Tetradecyle, Pentadecyle, Hexadecyle, Heptadecyle, Octadecyle, Nonadecyle und Eicosyle. Ein bevorzugter Bereich ist C2-C12-Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkyl wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 1-Propylpentyl, 2-Propylpentyl, Nonyl, 1-Methyloctyl, 2-Methyloctyl, 1-Ethylheptyl, 2-Ethylheptyl, 1-Propylhexyl, 2-Propylhexyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Me-hylnonyl, 1-Ethyloctyl, 2-Ethyloctyl, 1-Propylheptyl und 2-Propylheptyl, insbesondere Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-

10

butyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylethyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 3-Methylpentyl, Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethyl-3-methylbutyl, 1-Methylheptyl, 1,2-Dimethylhexyl, 1,3-Dimethyloctyl, 4-Methyloctyl, 1,2,2,3-Tetramethylbutyl, 1,3,3-Trimethylbutyl, 1,2,3-Trimethylbutyl, 1,3-Dimethylpentyl, 1,3-Dimethylhexyl, 5-Methyl-3-hexyl, 2-Methyl-4-heptyl, 2,6-Dimethyl-4-heptyl und 1-Methyl-2cyclopropylethyl.

Durch Halogen substituiertes Alkyl steht beispielsweise für Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 3-Chlor-1-methylbutyl, 2-Chlor-1-methylbutyl, 1-Chlorbutyl, 3,3-Dichlor-1-methylbutyl, 3-Chlor-1-methylbutyl, 1-Methyl-3-trifluormethylbutyl, 3-Methyl-1-trifluormethylbutyl.

Der Substituent –SiR⁸R⁹R¹⁰ steht bevorzugt für folgende Reste: SiMe₃, SiMe₂Et, SiMe₂CHMe₂, SiMe₂CH₂CHMe₂, SiMe₂CH₂CHMe₂, SiMe₂CH₂CHMe₂, SiMe₂CHe₃, SiMe₂CH₂CH₂CH₂Me.

Die Definition C₂-C₂₀-Alkenyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkenylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Ethenyl, n-, iso-Propenyl, n-, iso-, sec-, tert-Butenyl, sowie jeweils alle isomeren Pentenyle, Hexenyle, Heptenyle, Octenyle, Nonenyle, Decenyle, Undecenyle, Dodecenyle, Tridecenyle, Tetradecenyle, Pentadecenyle, Hexadecenyle, Heptadecenyle, Octadecenyle, Nonadecenyle und Eicosenyle, 1-Methyl-1-propenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 2,4-Dimethyl-1-pentenyl, 2,4-Dimethyl-2-pentenyl.

Die Definition C₂-C₂₀-Alkinyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkinylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Ethinyl, n-, iso-Propinyl, n-, iso-, sec-, tert-Butinyl, sowie jeweils alle isomeren Pentinyle, Hexinyle, Heptinyle, Octinyle, Noninyle, Decinyle, Undecinyle, Dodecinyle, Tridecinyle, Tetradecinyle, Pentadecinyle, Hexadecinyle, Heptadecinyle, Octadecinyle, Nonadecinyle und Eicosinyle.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können. So schließt die Definition Dialkylamino auch eine unsymmetrisch durch Alkyl substituierte Aminogruppe wie z.B. Methyl-ethylamino ein.

Durch Halogen substituierte Reste, wie z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach halogeniert.

30

20



Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend. Insbesondere können die in den Gruppen 1 bis 18 genannten Verbindungen sowohl mit den allgemeinen wie auch mit bevorzugten, besonders bevorzugten usw. Bedeutungen kombiniert werden, wobei auch hier jeweils alle Kombinationen zwischen den Vorzugsbereichen möglich sind. Beispielsweise können die Reste Hal und Z in der Formel (I-d) die allgemeinen Bedeutungen haben, während R die bevorzugten und M die besonders bevorzugten Bedeutungen hat.

9

10

Erläuterungen der Verfahren und Zwischenprodukte:

Verfahren (a)

Verwendet man 2-Iodthiophen-3-carbonsäurechlorid und 3',4'-Dichlor-1,1'-biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben A und Hal bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diese Reste angegeben wurden. X¹ steht bevorzugt für Chlor oder Hydroxy.

25

30

Verwendet man 2-Iodthiophen-3-carbonsäure und 3',4'-Dichlor-1,1'-biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe in Gegenwart von Kupplungsreagenzien, wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid, oder erzeugt das Säurehalogenid *in situ*, z.B. mit PyBrop (Bromo-tris-pyrrolidino-phosphonium hexafluorophosphat) oder Oxalylchlorid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

20

$$\begin{array}{c|c} O & & & \\ O & & & \\ C & & & \\ O & & \\$$

Die Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (Heterocycles 1993, 36, 1867).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben R, M und Z bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind größtenteils bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 165-166; Chem. Pharm. Bull. 1992, 40, 240-244; Heterocycles 1989, 29, 1013-1016; J. Med. Chem. 1996, 39, 892-903; Synthesis 1995, 713-16; Synth: Commun. 1994, 24, 267-272; Synthesis 1994, 142-144; DE-A 27 27 416; EP-A 0 824 099; EP-A 0 737 682, WO 93/11117, WO 03/080628; EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301, EP-A 0 589 313 und WO 02/38542).

Es ist auch möglich, zunächst Anilin-Derivate der Formel (III-a)

$$H_2N$$
 $(III-a)$

in welcher M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)

$$R^a - X^6$$
 (XIII)

in welcher R^a und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in

Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen (i) gelten entsprechend.]

Anilin-Derivate der Formel (III-b)

$$H_2N$$
 X_{3-A}
(III-b)

in welcher

10

M die oben angegebenen Bedeutungen hat und

Z^{3-A} für einfach durch Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl steht,

werden beispielsweise gemäß folgenden Schema 1 erhalten:

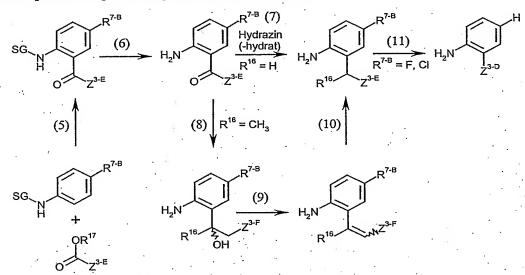
$$O_2N$$
 O_2N
 O_2N

In diesem Schema 1 hat Z^{3-A} die oben angegebenen Bedeutungen. Z^{3-B} steht für unsubstituiertes $C_{2-C_{20}}$ -Alkyl, Z^{3-C} für Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino oder Halogen-dialkylamino. X steht für Chlor, Brom oder Iod. Die für Z^3 angegebenen Vorzugsbereiche gelten für die hier zur Anwendung kommenden Bedeutungen entsprechend.

15 Anilin-Derivate der Formel (III-c)

$$H_2N$$
 Z^{3-D}
(III-c)

in welcher Z^{3-D} für einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl steht, werden beispielsweise gemäß folgenden Schema 2 erhalten:



In diesem Schema 2 hat Z^{3-D} die oben angegebenen Bedeutungen. Z^{3-E} steht für einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₁₉-Alkyl. Z^{3-F} steht für einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₁₇-Alkyl. R^{7-B} steht für Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl, Methylthio oder Trifluormethyl. R¹⁶ steht für Wasserstoff oder Methyl. SG steht für eine Schutzgruppe, bevorzugt Piv (tert-Butylcarbonyl), Boc (tert-Butoxycarbonyl-), Cbz (Benzyloxycarbonyl-), Trifluoracetyl-, Fmoc (9-Fluorenylmethoxycarbonyl-) oder Troc (2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl-). R¹⁷ steht für C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl.

Die für Z^3 und R^7 angegebenen Vorzugsbereiche gelten für die hier zur Anwendung kommenden Bedeutungen entsprechend.

Verfahren (b)

10

15

25

Verwendet man N-(2-Bromphenyl)-2-iodthiophen-3-carboxamid und 3,4-Dichlorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarboxamide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. X² steht für Brom oder Iod.

Die Halogencarboxamide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie sind als neue chemische Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

i) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

$$H \xrightarrow{A} Hal$$
 (II)

in welcher A, Hal und X1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenanilinen der Formel (XIV),



in welcher R, M und X² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenaniline sind durch die Formel (XIV) allgemein definiert. In dieser Formel (XIV) haben R, M und X² bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) bzw. der Vorprodukte der Formel (III) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

20 Die Halogenaniline der Formel (XIV) sind handelsübliche Synthesechemikalien oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden.

Es ist auch möglich, zunächst Halogenaniline der Formel (XIV-a)

$$H_2N$$
 X^2
(III-a)

in welcher M und X² die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)

$$R^{a} - X^{6}$$
 (XIII)

30

in welcher R^a und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen (i) gelten entsprechend.]

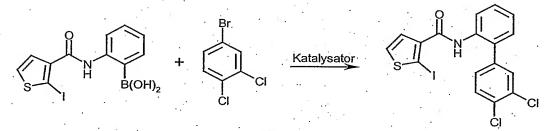
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) hat Z^1 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für Z^1 angegeben wurden. G^1 und G^2 stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Die Boronsäure-Derivate der Formel (V) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. WO 01/90084 und US 5,633,218).

,

Verfahren c)

Verwendet man (2-{[(2-Iod-3-thienyl)carbonyl]amino}phenyl)boronsäure und 4-Brom-1,2-dichlorbenzol als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. G³ und G⁴ stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

20

Die Boronsäure-Derivate der Formel (VI) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

25

k) ein Carbonsäure-Derivat der Formel (II)

$$H \xrightarrow{A} X^{1}$$
 (II)

in welcher A, Hal und X² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

30

mit einem Anilinboronsäure-Derivat der Formel (XV)

$$\begin{array}{c|c}
 & M \\
HN \\
R \\
G^3-O^{-B} O-G^4
\end{array}$$
(XV)

in welcher R, M, G3 und G4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäure-Derivate sind durch die Formel (XV) allgemein definiert. In dieser Formel (XV) haben R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. G³ und G⁴ stehen jeweils für Wasserstoff oder gemeinsam für Tetramethylethylen.

Die Anilinboronsäure-Derivate der Formel (XV) sind bekannte Synthesechemikalien oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden.

Es ist auch möglich, zunächst Anilinboronsäure-Derivate der Formel (XV-a)

$$H_2N$$
 G^3 -O- G^4
(XV-a)

25 in welcher M, G³ und G⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)

$$R^a - X^6$$
 (XIII)

in welcher R^a und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen (i) gelten entsprechend.]

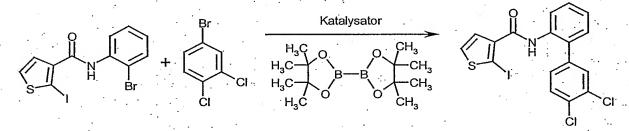
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Phenyl-Derivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) hat Z^1 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für Z^1 angegeben wurden. X^3 steht für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat.

Die Phenyl-Derivate der Formel (VII) sind bekannte Synthesechemikalien.

10 Verfahren d)

15

Verwendet man N-(2-Bromphenyl)-2-iodthiophen-3-carboxamid und 4-Brom-1,2-dichlorbenzol als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarboxamide der Formel (IV), sowie die Phenyl-Derivate der Formel (VII) sind bereits im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) beschrieben worden.

Das weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) benötigte 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan ist eine handelsübliche Synthesechemikalie.

Verfahren e)

Hydriert man beispielsweise N-[2-(1,3-Dimethylbut-1-en-1-yl)phenyl]-2-iodthiophen-3-carboxamid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ &$$

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide sind durch die Formel (I-a) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

10

 X^4

.

15

20

30 -

25

steht <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₆-alkyl)amino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert sein kann.

steht <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Dichlor-cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl.

 X^4 steht ganz besonders bevorzugt für C_2 - C_{20} -Alkenyl oder C_2 - C_{20} -Alkinyl.

Die Verbindungen der Formel (I-a) sind erfindungsgemäße Verbindungen und können nach den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (f), (g) oder (h) hergestellt werden.

Verfahren (f)

Dehydratisiert man beispielsweise N-[2-(1-Hydroxy-1,3-dimethylbutyl)phenyl]-2-iodthiophen-3-carboxamid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

 X^5

15

20

30

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyalkylcarboxamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆

kylamino, Halogen-di(C₁-C₆-alkyl)amino, -SiR⁸R⁹R¹⁶ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₂- Hydroxyalkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen

steht bevorzugt für gegebenenfalls zusätzlich einfach bis vierfach, gleich oder verschieden

und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

steht <u>besonders bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Hydroxypentyl, Hydroxyhexyl, Hydroxyheptyl, Hydroxyoctyl, Hydroxynonyl oder Hydroxydecyl.

Die Verbindungen der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt und als neue Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Es wurde auch gefunden, dass die Hydroxyalkylpyrazolylcarboxamide der Formel (VIII) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz eingesetzt werden können.

Die Hydroxyalkylpyrazolylcarboxamide der Formel (VIII) werden erhalten, indem man

1) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

10

15

20

25~

$$H \xrightarrow{H} X^1$$

$$A \xrightarrow{Hal}$$

$$Hal$$

in welcher A, Hal und X1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydroxyalkylanilin-Derivaten der Formel (XVI)

in welcher R, M und X5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Hydroxyalkylanilin-Derivate sind durch die Formel (XVI) allgemein definiert. In dieser Formel (XVI) haben R, M und X⁵ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (VIII) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Hydroxyalkylanilin-Derivate der Formel (XVI) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vgl. z.B. US 3,917,592 oder EP-A 0 824 099).

Es ist auch möglich, zunächst Hydroxyalkylanilin-Derivate der Formel (XVI-a)

$$H_2N$$
 X^5
 $(XVI-a)$

in welcher M, und X^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)

$$R^{a} X^{6}$$
 (XIII)

in welcher R^a und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen (i) gelten entsprechend.]

Verfahren (g)

10

25

30

Verwendet man beispielsweise N-(2-Bromphenyl)-2-iodthiophen-3-carboxamid und 3-methylbut-1-in als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarboxamide der Formel (IV) sind bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens (c) beschrieben worden.

- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert.
 - steht <u>bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinol, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinol, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinol, C₁-C₆-Halogenalkylamino, Halogendi(C₁-C₆-alkyl)amino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.
 - steht <u>besonders bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

Die Alkine der Formel (IX) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) weiterhin alternativ als Ausgangsstoffe benötigten Alkene sind durch die Formel (X) allgemein definiert.

5

G⁶, G⁷ und G⁸ stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)-amino, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₆-alkyl)amino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

.

G⁶, G⁷ und G⁸ stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)-amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/ oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

.

20

30

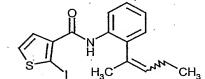
Die Alkene der Formel (X) sind bekannte Synthesechemikalien.

Verfahren (h)

Verwendet man N-(2-Acetylphenyl)-2-iodthiophen-3-carboxamid und Triphenyl(propyl)phosphoniumiodid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

+

 H_3C $P_{-}^+C_6H_5$ C_6H_5 $P_{-}^+C_6H_5$ $P_{-}^+C_6H_5$ $P_{-}^+C_6H_5$ $P_{-}^+C_6H_5$ $P_{-}^+C_6H_5$ $P_{-}^+C_6H_5$



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten Ketone sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zu-

 G^9

10

15

25.

30.

sammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

steht <u>bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, Silversia (C₁-C₆-Alkyl) amino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

steht <u>besonders bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₂-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₃-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₄-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₄-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₄-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₅-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₆-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₆-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₇-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₇-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₈-C₈-Halogenalkylsulfonyl, C₈-C₈-Hal

20 Die Ketone der Formel (XI) sind noch nicht bekannt. Sie sind als neue chemische Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

m) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

in welcher A, Hal und X1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Ketoanilinen der Formel (XVII)

in welcher

R, M und G9 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens (a) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Ketoaniline sind durch die Formel (XVII) allgemein definiert. In dieser Formel (XVII) haben R, M und A⁹ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (XI) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

.15

Die Ketoaniline der Formel (XVII) sind allgemein übliche Synthesechemikalien (vgl. z.B. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4842-4857 oder US 4,032,573).

Es ist auch möglich, zunächst Hydroxyalkylanilin-Derivate der Formel (XVII-a)

$$H_2N$$
 M
 $(XVII-a)$

20

in welcher M, und G⁹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)

$$R^{a} - X^{6}$$
 (XIII)

in welcher R^a und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen (i) gelten entsprechend.]

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Phosphorverbindungen sind durch die Formel (XII) allgemein definiert.

30

25

G¹⁰ steht <u>bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Hal

di(C₁-C₆-alkyl)amino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

steht <u>besonders bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

Px steht <u>bevorzugt</u> für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3$ Cl⁻, $-P^+(C_6H_5)_3$ Br⁻, $-P^+(C_6H_5)_3$ Γ , $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$.

Die Phosphorverbindungen der Formel (XII) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Justus Liebigs Ann. Chem. <u>1953</u>, <u>580</u>, 44-57 oder Pure Appl. Chem. <u>1964</u>, 9, 307-335).

Verfahren (i)

25

30

Verwendet man N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-2-iodthiophen-3-carboxamid und Acetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) als Ausgangsstoffe benötigten 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide sind durch die Formel (I-b) allgemein definiert. In dieser Formel (I-b) haben A, Hal, M und Z bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Verbindungen der Formel (I-b) sind erfindungsgemäße Verbindungen und können nach den Verfahren (a) bis (h) hergestellt werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenide sind durch die Formel (XIII) allgemein definiert. In dieser Formel (XIII) steht R^a bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits oben für die Verbindungen der Formel (I-c) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diesen Rest angegeben wurden. X⁶ steht für Chlor, Brom oder Iod.

Halogenide der Formel (XIII) sind bekannt.

Reaktionsbedingungen

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (j), (k), (l) und (m) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (j), (k), (l) und (m) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kaliumtert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (j), (k), (l) und (m) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Amidierungsreaktionen verwendbaren Kondensationsmittel infrage. Beispielhaft genannt seien Säurehalogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid,



10

15

30

.35

Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; Carbodiimide, wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ), Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff oder Brom-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (j), (k), (l) und (m) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (j), (k), (l) und (m) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

15

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Anilin-Derivat der Formel (III) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Halogenaniline der Formel (XIV) ein.



Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Anilinboronsäure-Derivat der Formel (XV) ein.

30

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VIII) setzt man pro Mol des Oxathiincarbonsäurederivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Hydroxyalkylanilin-Derivat der Formel (XVI) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IX) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Ketoanilin der Formel (XVII) ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) kommen

alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, noder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 150°C.

15

20

30

35

10

5

Die der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, fluoride, phosphate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Cäsiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylamilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

25

Die der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) werden in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes, durchgeführt. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid oder (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid) infrage.

Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand, wie z.B. Triethylphosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(Di-tert-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-tolyl)-phosphan,

Natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris-(2,4-tert-butylphosphit getrennt zur Reaktion zugibt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogencarboxamids der Formel (IV) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Boronsäure-Derivaten der Formel (V) ein.

10

35

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Boronsäure-Derivates der Formel (VI) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Phenyl-Derivat der Formel (VII) ein.

9

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogencarboxamides der Formel (IV) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Phenyl-Derivat der Formel (VII) und 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan ein.
- Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, ses- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das erfindungsgemäße (e) Verfahren wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als solche kommen alle Katalysatoren infrage, die für Hydrierungen üblicherweise verwendet werden. Beispielhaft seien genannt: Raney-Nickel, Palladium oder Platin, gegebenenfalls auf einem Trägermaterial,

wie beispielsweise Aktivkohle.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

15

20

35

10

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure durchgeführt. Als solche kommen alle anorganischen und organischen Protonen- wie auch Lewissäuren, sowie auch alle polymeren Säuren infrage. Hierzu gehören beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid (auch als Etherat), Bortribromid, Aluminiumtrichlorid, Titantetrachlorid, Tetrabutylorthotitanat, Zinkchlorid, Eisen(III)chlorid, Antimonpentachlorid, saure Ionenaustauscher, saure Tonerden und saures Kieselgel.

. 25

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 100°C.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide,
-alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natri-

umamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylamilin, N,N-Dimethylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren durchgeführt.

10

Dazu eignen sich besonders Palladiumsalze oder -komplexe. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium oder Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid infrage. Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand getrennt zur Reaktion zugibt.

15

20

Als Liganden kommen vorzugsweise Organophosphorverbindungen infrage. Beispielhaft seien genannt: Triphenylphosphin, tri-o-Tolylphosphin, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, Dicyclohexylphosphinebiphenyl, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, Bisdiphenylphosphinoferrocen, Di-(tert-butylphosphino)biphenyl, Di(cyclohexylphosphino)biphenyl, 2-Dicyclohexylphosphino-2'-N,N-dimethylaminobiphenyl, tricyclohexylphosphine, tri-tert.-butylphosphine. Es kann aber auch auf Liganden verzichtet werden.

2

Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird ferner gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Metallsalzes, wie Kupfersalzen, beispielsweise Kupfer-(I)-iodid durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50°C bis 150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Halogencarboxamides der Formel (IV) im Allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Alkin der Formel (IX) oder Alken der Formel (X) ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether.

Das erfindungsgemäße Verfahren (h) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säure-akzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen starken Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate oder Alkalimetall-Kohlenwasserstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumamid, Litiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kaliumtert.-butylat, Methylitium, Phenyllitium oder Butyllitium.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -80°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -30°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Ketons der Formel (XI) im Allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Phosphorverbindung der Formel (XII) ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyltert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

30

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (i) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

9

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

15

10

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamids der Formel (I-b) im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Halogenid der Formel (XIII) ein.

20

Reaktionsbedingungen für die Verfahren (1) bis (4) aus Schema 1:

25

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Verfahren (1) in Schema 1 kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol.

30

35

Verfahren (1) in Schema 1 wird in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Reduktionsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, wie z.B. Natriumhydrid, oder komplexe Hydride, wie z.B. Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid, Natriumcyanoborhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Boran, Diboran oder Borankomplexe, wie z.B. Boran-Pyridin, Silane, wie z.B. Triethylsilan, Metalle, wie z.B. Natrium, Lithium, Zink, Eisen, oder Wasserstoff.

10.

-20

30

Verfahren (1) in Schema 1 wird gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Säure oder Lewissäure durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Säure/Lewissäure vermittelten Reduktionen verwendbaren Säuren/Lewissäuren infrage. Beispielhaft genannt seien Salzsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid oder komplexe Bortriluoride, wie z.B. Bortrifluoridetherat, Aluminiumtrichlorid, Certrichlorid, anorganische oder organische Titanverbindungen, wie z.B. Titantetrachlorid, Titantetraisopropylat.

Verfahren (1) in Schema 1 wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien Metalle oder Metallsalze, insbesondere Übergangsmetalle oder deren Salze, wie z.B. Platin, Palladium, Nickel (Raney-Nickel), Iridium, Rhodium, Osmium, Eisen, Ruthenium, Cobalt. Diese Metalle bzw. Metallsalze können gegebenenfalls auch an Harze oder Oberflächen bzw. Trägermaterialien (z. B. Kohle) gebunden oder aufgetragen sein.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Verfahren (1) in Schema 1 in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C.

Bei der Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel kann Verfahren (1) in Schema 1 in einem größeren Druckbereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Drücken von 1 bar bis 300 bar, vorzugsweise bei 1 bar bis 100 bar.

Zur Durchführung von Verfahren (1) in Schema 1 setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 10 mol, vorzugsweise 0,5 bis 5 mol an Reduktionsmittel ein.

- Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Verfahren (2) in Schema 1 kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.
- Verfahren (2) in Schema 1 wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu

25

30

35

gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertjäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicycloctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Verfahren (2) in Schema 1 wird in Gegenwart eines geeigneten Halogenierungsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Halogenierungsreaktionen verwendbaren Halogenierungsmittel infrage. Beispielhaft genannt seien Halogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Oxallylchlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ), Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff oder Brom-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat.

Verfahren (2) in Schema 1 wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Verfahren (2) in Schema 1 in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C.

Zur Durchführung von Verfahren (2) in Schema 1 setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 10 mol, vorzugsweise 0,5 bis 5 mol an Halogenierungsmittel ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Verfahren (3) in Schema 1 kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan,

Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Verfahren (3) in Schema 1 wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydroxid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kaliumtert-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylamilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

15

10

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Verfahren (3) in Schema 1 in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 150°C.

Zur Durchführung von Verfahren (3) in Schema 1 setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol einer Verbindung der Formel H—Z^{3-C} ein.

25

30

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Verfahren (4) in Schema 1 kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, secoder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Verfahren (4) in Schema 1 wird in Gegenwart eines Metalls durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Übergangsmetalle, wie beispielsweise Palladium, Platin, Rhodium, Nickel (Raney-Nickel),

5

10

.15

20

30

Eisen, Cobalt, Ruthenium, Iridium, Zink, oder Osmium infrage. Die Metalle können gegebenenfalls an Trägermaterialien, wie z. B. Kohle, Harze, Zeolithe, Alkali- oder Erdalkalisulfate gebunden sein.

Verfahren (4) in Schema 1 wird in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise elementarer Wasserstoff, Formiatsalze, vorzugsweise Alkaliformiatsalze, wie z.B. Natriumformiat, aber auch Ammoniumformiat oder auch Metallhydride bzw. komplexe Metallhydride, wie z.B. Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid infrage.

Verfahren (4) in Schema 1 kann in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Als solche kommen vorzugsweise organische Säuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, aber auch Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure infrage.

Verfahren (4) in Schema 1 kann in Gegenwart von Basen durchgeführt werden. Als solche kommen vorzugsweise organische Basen, wie z. B. Pyridin, aber auch wässrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden, wie z.B. Natriumhydroxid oder Bariumhydroxid infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Verfahren (4) in Schema 1 in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von –80°C bis 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C.

Bei der Verwendung von elementarem Wasserstoff wird Verfahren (4) in Schema 1 unter einem Wasserstoffdruck zwischen 0,5 and 200 bar, bevorzugt zwischen 1 und 100 bar durchgeführt.

Zur Durchführung von Verfahren (4) in Schema 1 setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,8 bis 1000 Mol, vorzugsweise 1 bis 500 Mol an Reduktionsmittel (Ammoniumformiat, Hydrid etc.) ein.

Reaktionsbedingungen für die Verfahren (5) bis (11) aus Schema 2:

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (5) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol.

Das Verfahren (5) wird in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Lithiumorganische Verbindungen, wie n-, sec-, oder tert-Butyllithium, Phenyllithium oder Methyllithium infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (5) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von –120°C bis 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen von –80°C bis 20°C.

Zur Durchführung des Verfahrens (5) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Ester der Formel Z^{3-E}—CO₂R¹⁷ ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (6) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das Verfahren (6) wird in Gegenwart einer Säure durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, Iod- oder Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder auch organische Säuren, z. B. Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfonsäure infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (6) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 200°C.

Zur Durchführung des Verfahrens (6) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,1 bis 10000
 Mol, vorzugsweise 1 bis 2000 Mol an Säure ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (7) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorben-



10

20

2:

zol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser. Das Verfahren (7) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise

Das Verfahren (7) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (7) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 100°C bis 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 150°C bis 250°C.

Zur Durchführung des Verfahrens (7) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 3 Mol an Hydrazin oder Hydrazinhydrat ein.

20

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (8) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol.

٠.

25

Das Verfahren (8) wird in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Methylmagnesium-chlorid, -bromid, oder -iodid oder Methyllithium infrage.

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (8) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von –120°C bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von –80°C bis 100°C.

35

Zur Durchführung des Verfahrens (8) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,8 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an metallorganischer Verbindung ein.

Als Verdümungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (9) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

15

20

10

Das Verfahren (9) wird gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure durchgeführt. Als solche kommen alle anorganischen und organischen Protonen- wie auch Lewissäuren, sowie auch alle polymeren Säuren infrage. Hierzu gehören beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid (auch als Etherat), Bortribromid, Aluminiumtrichlorid, Titantetrachlorid, Tetrabutylorthotitanat, Zinkehlorid, Eisen-III-chlorid, Antimonpentachlorid, saure Ionenaustauscher, saure Tonerden und saures Kieselgel.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (9) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Die Verfahren (9) und (10) können auch in einer Tandemreaktion ("Eintopf-Reaktion") durchgeführt werden.

30

35

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (10) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol,

15

20

25

Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das Verfahren (10) wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als solche kommen alle Katalysatoren infrage, die für Hydrierungen üblicherweise verwendet werden. Beispielhaft seien genannt: Raney-Nickel, Palladium oder Platin, gegebenenfalls auf einem Trägermaterial, wie beispielsweise Aktivkohle.

Die Hydrierung im Verfahren (10) kann statt in Gegenwart von Wasserstoff in Kombination mit 10 einem Katalysator auch in Anwesenheit von Triethylsilan durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (10) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

Das Verfahren (10) wird unter einem Wasserstoffdruck zwischen 0.5 and 200 bar, bevorzugt zwischen 2 und 50 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 bar durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (11) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das Verfahren (11) wird in Gegenwart eines Metalls durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Übergangsmetalle, wie beispielsweise Palladium, Platin, Rhodium, Nickel, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Iridium oder Osmium infrage. Die Metalle können gegebenenfalls an Trägermaterialien, wie z. B. Kohle, Harze, Zeolithe, Alkali- oder Erdalkalisulfate gebunden sein.

15

30

Das Verfahren (11) wird in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchgeführt. Als solche kommen bevorzugt elementarer Wasserstoff, Formiatsalze, vorzugsweise Alkaliformiatsalze, wie z.B. Natriumformiat, aber auch Ammoniumformiat oder auch Metallhydride (Hydrodehalogenierung) infrage.

Das Verfahren (11) kann in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Als solche kommen vorzugsweise organische Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, aber auch Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure infrage.

Das Verfahren (11) kann in Gegenwart von Basen durchgeführt werden. Als solche kommen vorzugsweise organische Basen, wie z. B. Pyridin, aber auch wässrige Lösungen von Alkali- oder
Erdalkalimetallhydroxiden, wie z.B. Natriumhydroxid oder Bariumhydroxid infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (11) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von –80°C bis 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C.

Bei der Verwendung von elementarem Wasserstoff wird das erfindungsgemäße Verfahren (11) unter einem Wasserstoffdruck zwischen 0.5 and 200 bar, bevorzugt zwischen 1 und 100 bar durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (11) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,8 bis 1000 Mol, vorzugsweise 1 bis 500 Mol an Reduktionsmittel (Ammoniumformiat, Hydrid etc.) ein.

Alle erfindungsgemäßen Verfahren werden im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im Allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen. Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen

Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

5 Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder

Pseudoperonospora cubensis;

10 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

15 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus

20 (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

30 Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

35

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie



eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

15

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanzund Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Puccinia-Arten und von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia- oder Alternaria-Arten, einsetzen.

25

30

35

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder

durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

15

20

25 ·

30

35

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:
Alternaria, wie Alternaria tenuis,
Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Csclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen,

Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren

Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

20.

25

30

15

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/ oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie

hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

Fungizide:

2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone;
 Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G;



5

20

25

5 -

15

20

25

30

Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Diffenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb: Methfuroxam: Metiram: Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxyfen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-Zoxamide; [(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; (methylsulfonyl)-pyridin; hydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-Methoxy-3pyridinyl)-cyclopropancarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetrathiocarbonat; sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid; Kupfernaphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Oxine-copper.

35 Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon,

Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022 AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer. Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophosethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine, DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-Smethylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439, Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomopthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenoropathrin, Fenoyrad, Fenoyrithrin, Fenoyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Japonilure, Kadethrin, Kempoly-



15

20.

25

30

•

15

20

35:

ederviren, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae. Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800, Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl, Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302. XMC, Xylylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901, die Verbindung 3-Methylphenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie

Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

35

15

20

25

ma, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

10

20

35

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, z.B. Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5

10

Unter Schutzgas (Argon) wird eine Lösung aus 516 mg (2.0 mmol) 2-Iod-thiophen-3-carbonsäure und 300 mg (1.7 mmol) 2-(1,3-Dimethyl-butyl)-phenylamin in 10 ml Acetonitril mit 0.56 ml (3.38 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin und 1.18 g (2.5 mmol) Bromo-tris-pyrrolidino-phosphonium hexafluoro-phosphat (PyBrop) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und zur Aufarbeitung auf Wasser gegeben, mit Essigsäureethylester extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum aufkonzentriert. Säulenchromatographie (Gradient Cyclohexan/Essigsäureethylester) liefert 150 mg (21 % der Theorie) N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-2-iodthiophen-3-carboxamid [log P (pH 2.3) = 4.14].

5 Beispiel 2

20

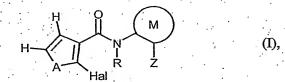
Unter Schutzgas (Argon) wird eine Lösung aus 483 mg (2.02 mmol) 2-Iod-furan-3-carbonsäure und 300 mg (1.7 mmol) 2-(1,3-Dimethyl-butyl)-phenylamin in 10 ml Acetonitril mit 0.56 ml (3.38 mmol) N,N-Diisopropylethylamin und 1.18 g (2.5 mmol) Bromo-tris-pyrrolidino-phosphonium hexafluoro-phosphat (PyBrop) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und zur Aufarbeitung auf Wasser gegeben, mit Essigsäureethylester extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum aufkonzentriert. Säulenchromatographie (Gradient Cyclohexan/Essigsäureethylester) liefert 130 mg (18 % der Theorie) N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-2-iod-3-furamid

25

 $[\log P (pH 2.3) = 3.88].$

Analog Beispiel 1 und 2, sowie entsprechend den Angaben in der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellverfahren (a) bis (h) wurden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten:

Tabelle 1



Nr.	A	Hal	R	M ^{a)}	$\mathbf{Z}^{b)}$	logP
3.	0	. I	. H	***************************************	+—————Br	3.72
4	O	I .	Н	***************************************	+CI	3.58
. 5	S	Ι	Н	***************************************	H_2C CH_3 CH_3	4.57
6	S.	I	H	***************************************	H ₃ C CH ₃ CH ₃	4.42
7	O	I	Н	***************************************	H ₃ C CH ₃ CH ₃	4.16
8	S	I	H	***************************************	+()cl	3.93
9 .	S	I	H H	*****	+	3.82
10	0	I	Н	***************************************	+CI	3.89
11	0.	I	Н	****	+CI	3.62
12	. s	I	Ħ	*	+	3.94

Nr.	Ā	Hal	R	$\mathbf{M}^{\mathrm{a})}$	$\mathbf{Z}^{ ext{b})}$	logP
13	S	, N. v.	Н		+CI	4.11
14	S	1	Н	***************************************	H ₂ C CH ₃ CH ₃	4.78
15	O	1	н	****	H ₂ C CH ₃ CH ₃	4.49
16	0	I	н	***************************************	H ₃ C CH ₃ CH ₃	4.45
17	S	I.	Н	* #	H ₃ C CH ₃ CH ₃ CH ₃	4.69
18	S	1	Н	***************************************	+ H ₃ C CH ₃ CH ₃	4.43
19	S	İ	Н	* #	+CF ₃	4.18
20	S	. I	Ħ	***************************************	+ H ₃ C _{CH₃}	4.17
21	S	I	Н	***************************************	CI +——Br	4.28
22	S	Ι	н	****	+—————Br	3.89
23	S	I	Н	*****	CI CI	4.01

5

	:					•
Nr.	· A	Hal	R	$\mathbf{M}^{\mathbf{a})}$	$\mathbf{Z}^{b)}$	logP
24	S	· · · · I	н	* # F	+CI	4.13
25		•	н	*****	+{CH ₃	3.89
26	S		Н	* #	+(CF ₃	3.89
27	S	Br	H	***************************************	H ₃ C CH ₃ CH ₃	4.24
28	S	Br .	н	*****	H ₃ C CH ₃ CH ₃	4.51
29	S	Br	н	***************************************	+—(3.99
30	S	Br	Ĥ	***************************************	+—CI	4.25
. 31	S	Br	H	***************************************	+	3.91

^a) Die mit "*" markierte Bindung ist mit dem Amid, die mit "#" markierte Bindung mit dem Rest Z verknüpft.

Die Bestimmung der angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C. Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich (pH 2,3): 0,1 % wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril. Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren LogP-Werte bekannt sind (Bestimmung der LogP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen). Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

b) Die mit "+" markierte Bindung ist mit dem Rest M verknüpft.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Sphaerotheca fuliginea inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % im Gewächshaus aufgestellt.
- 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.



Tabelle A

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
S H ₃ C CH ₃	100	98
O H ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	100	98
S H ₃ C CH ₃ CH ₃	100	100





Beispiel B

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

5 Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

I Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff
mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser
auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.

·20 ·

15

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle B

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
S H ₃ C CH ₃	100	100
O H ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	100	94
S H ₃ C CH ₃ CH ₃ CH ₃	100	100





Beispiel C

15

20

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff
mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser
auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit *Botrytis cinerea* bewachsene Agarstücken aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle C

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha in % CH ₃ S00 100 100	Dott yets - rest (Donne) / protester	
SHH ₃ C CH ₃ 500 99 NH ₃ C CH ₃		
CH ₃ 500 100	S H ₃ C CH ₃	
\	O CH ₃ CH ₃ O CH ₃	



Beispiel D

10

15

Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

5 Lösungsmittel: 50 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Puccinia recondita besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln zu begünstigen.

20 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.



Tabelle D

Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge Wirkungsgrad an Wirkstoff in g/ha in %
° CH₃	500 100
S H ₃ C CH ₃	
NH ₃ C CH ₃	500 100





Beispiel E

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

5 Lösungsmittel:

49 Gewichtsteile

N, N - Dimethylformamid

Emulgator:

15

. 20

1 Gewichtsteil

Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 Stunden bei 100 % relativer Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle E

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

	Wirkstoff Erfindungsgemäß		Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	S CH ₃ CH ₃ CH ₃		750	94
=	S H ₃ C CH ₃		750	100
	O CH ₃ CCH ₃	*	750	94



Patentansprüche

1. 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I)

$$H \longrightarrow \begin{pmatrix} M \\ N \\ R \end{pmatrix} Z$$
(I)

in welcher

A für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Hal für Halogen steht,

R für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;

 $(C_1-C_8-Alkyl)$ carbonyl, $(C_1-C_8-Alkoxy)$ carbonyl, $(C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl)$ carbonyl, $(C_3-C_8-Cycloalkyl)$ carbonyl; $(C_1-C_6-Halogenalkyl)$ carbonyl, $(C_1-C_6-Halogenalkyl)$ carbonyl, $(C_3-C_8-Halogencycloalkyl)$ carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ oder $-CH_2NR^4R^5$ steht,

R¹ für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

R² und R³ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann,

10

15

20

25

10

15

20

25

30

- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- R⁴ und R⁵ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann,
- R⁶ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
- M für einen jeweils einfach durch R⁷ substituierten Phenyl-, Thiophen-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin oder Pyrazin-Ring oder für einen durch R^{7-A} substituierten Thiazol-Ring steht,
- R⁷ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,
- R^{7-A} für Wasserstoff, Methyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,
- Z für Z^1 , Z^2 , Z^3 oder Z^4 steht, worin
- für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht.
- Z² für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,
- Z³ für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR³R³R¹⁰ und/oder C₃-C₂₀-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,
- Tir jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,
- R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl stehen,

für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,

oder

M und Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Methyl substituiertes 1H-2,3-Dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dihydro2-benzofuran-4-yl oder 1,3-Dihydro2-benzothien-4-yl stehen.

- Verfahren zum Herstellen der 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) gemäß
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

$$H \xrightarrow{H} X^1$$
 (II)

in welcher

A und Hal die in Anspruch angegebenen Bedeutungen haben und X¹ für Halogen oder Hydroxy steht, mit Anilin-Derivaten der Formel (III)

$$\begin{array}{c|c} & & \\ & M \\ \vdots \\ R & Z \end{array} \hspace{1cm} (III)$$

in welcher R, M und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

b) Halogencarboxamide der Formel (IV)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, X^2 für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht, mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)

15



- 10

15

20

25

$$G^{1}-O-B-O-G^{2}$$
 I_{2}^{1} (V)

in welcher

 Z^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und G^1 und G^2 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen, in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

c) Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

G³ und G⁴ jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,
mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)

$$\chi^3 - Z^1$$
 (VII)

in welcher

Z¹ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

X³ für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

d) Halogencarboxamide der Formel (IV)

$$H = \begin{pmatrix} H & 0 & M \\ H & R & X^2 \end{pmatrix}$$
 (IV)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, X^2 für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht, mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)

$$x^3-z^1$$
 (VII)

in welcher

Z¹ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

X³ für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht, in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Katalysators und in Gegenwart von 4,4,4',4',5,5, 5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

e) 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-a)

$$H \longrightarrow \begin{pmatrix} H & O & M \\ N & A & A \end{pmatrix}$$

$$Hal \qquad (I-a)$$

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

K⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogena

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert, oder

f) Hydroxyalkylcarboxamide der Formel (VIII)

$$H \longrightarrow \begin{pmatrix} M \\ M \\ R \\ X^5 \end{pmatrix}$$
 (VIII)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X⁵ für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halog

10





gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure dehydratisiert, oder

g) Halogencarboxamide der Formel (IV)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
 mit einem Alkin der Formel (IX)

$$HC = G^5$$
 (IX

in welcher

G⁵ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

oder einem Alken der Formel (X)

$$G_{\theta}$$

$$G_{\theta}$$

$$G_{\lambda}$$

$$G_{\lambda}$$

$$(X)$$

in welcher

G⁶, G⁷ und G⁸ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils (ohne die Substituenten) die Zahl 20 nicht übersteigt,

10

15



10

20

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umsetzt, oder

h) Ketone der Formel (XI)

$$H \longrightarrow Hal \qquad M \qquad (XI)$$

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (XII)

$$G^{10}$$
—Px (XII)

in welcher.

G¹⁰ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

Px für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3$ Cl⁻, $-P^+(C_6H_5)_3$ Br⁻, $-P^+(C_6H_5)_3$ T, $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$ steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

i) 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-b)

10

15

20

in welcher

A, Hal, R, M und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogeniden der Formel (XIII)

$$R^3 - X^6$$
 (XIII)

in welcher

für C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)-carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C₁-C₈-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl,

(C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Halogencycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlorund/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X⁶ für Chlor, Brom oder Iod steht,

steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- 3. Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 30 4. Verwendung von 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen.

- Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
 - 7. Halogencarboxamide der Formel (IV)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Brom oder Iod steht.

15 8. Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

$$H \longrightarrow \begin{array}{c} H & O & M \\ N & M \\ R & R \\ Hal & G^3 - O & O - G^4 \end{array}$$
 (VI)

in welcher

20

25

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, G^3 und G^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen.

9. Hydroxyalkylcarboxamide der Formel (VIII)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X⁵ für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl

substituiertes C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

10. Ketone der Formel (XI)

$$H \xrightarrow{A} Hal \xrightarrow{R} O \xrightarrow{R} G^9$$
 (XI)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide

Zusammenfassung

Neue 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I)

$$H \longrightarrow \begin{pmatrix} H & O & M \\ N & Z & \\ Hal & Z & \end{pmatrix}$$
 (I)

in welcher

A, Hal, R, M und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben,

mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.